

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-157640

(43)Date of publication of application : 18.06.1996

(51)Int.Cl.

C08K 5/20  
C08L101/12

(21)Application number : 07-170313

(71)Applicant : NEW JAPAN CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 12.06.1995

(72)Inventor : IKEDA NAOKI  
YOSHIMURA MASAFUMI  
MIZOGUCHI KAZUAKI  
KITAGAWA HIROSHI

(30)Priority

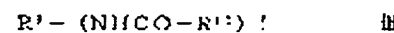
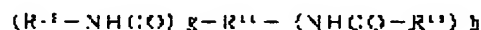
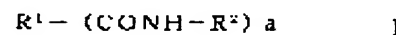
Priority number : 06240112 Priority date : 04.10.1994 Priority country : JP

## (54) CRYSTALLINE SYNTHETIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition excellent in crystallinity and mechanical and thermal properties, thus useful for automotive parts, precision machine parts, etc., by incorporating a crystalline synthetic resin with amide compound(s) selected from a specific group in specified proportions.

CONSTITUTION: This resin composition is obtained by incorporating (A) 100 pts.wt. of a crystalline synthetic resin (pref. polyphenylene sulfide) with (B) 0.001-10 pts.wt. of at least one kind of amide compound selected from a group composed of polycarboxylic acid-based amide compounds of formula I (R1 is a 2-30C aliphatic polycarboxylic acid residue, etc.; R2 is a 1-18c alkyl or alkenyl, phenyl, naphthyl, etc.; (a) is an integer of 2-6), polyamide-based amide compound of formula II (R9 is a 3-25C aliphatic polyamine residue, etc.; R10 is the same as R2; (f) is an integer of 2-6), and polyamino acid-based amide compounds of formula III (R11 is a 1-25C aliphatic amino acid residue, etc.; R12 and R13 are each the same as R2; (g) and (h) are each an integer of 1-5, where, 6≥(g+h)≥2).



BEST AVAILABLE COPY

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.05.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.08.2004

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-18524

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 08.09.2004

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-157640

(43) 公開日 平成8年(1996)6月18日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 8 K 5/20	K B A			
C 0 8 L 101/12	L T B			

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平7-170313	(71) 出願人	000191250 新日本理化学株式会社 京都府京都市伏見区葦島矢合町13番地
(22) 出願日	平成7年(1995)6月12日	(72) 発明者	池田 直紀 京都府京都市伏見区葦島矢合町13番地 新 日本理化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平6-240112	(72) 発明者	宮村 雅史 京都府京都市伏見区葦島矢合町13番地 新 日本理化学株式会社内
(32) 優先日	平6(1994)10月4日	(72) 発明者	溝口 和昭 京都府京都市伏見区葦島矢合町13番地 新 日本理化学株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶性合成樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 結晶性の向上した新規有用な結晶性合成樹脂組成物を提案する。

【構成】 結晶性合成樹脂（エンジニアリングプラスチック）100重量部に対し、ポリカルボン酸系アミド化合物、ポリアミン系アミド化合物及びポリアミノ酸系アミド化合物よりなる群から選ばれた1種若しくは2種以上のアミド系化合物0.001～10重量部を配合する。

(2)

特開平8-157640

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶性合成樹脂100重量部に対し、一般式(1)で表されるポリカルボン酸系アミド化合物、一般式(2)で表されるポリアミン系アミド化合物及び\*



【式中、R<sup>1</sup>は炭素数2～30の飽和若しくは不飽和の脂肪族ポリカルボン酸残基、飽和若しくは不飽和の脂環族ポリカルボン酸残基又は芳香族ポリカルボン酸残基を表す。R<sup>2</sup>は炭素数1～18のアルキル基若しくはアルケニル基、炭素数3～12のシクロアルキル基若しくはシクロアルケニル基、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、式(a)、式(b)、式(c)又は式(d)で示される基を表す。aは2～6の整数を示す。]

【化1】

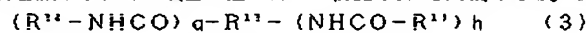


【式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～18のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、フェニル基又はハロゲン原子を表す。bは1～5の整数を表す。]

【化2】



【式中、R<sup>3</sup>は炭素数3～25の飽和若しくは不飽和の脂肪族ポリアミン残基又は芳香族ポリアミン残基(但



【式中、R<sup>11</sup>は炭素数1～25の飽和若しくは不飽和の脂肪族アミノ酸残基、飽和若しくは不飽和の脂環族アミノ酸残基又は芳香族アミノ酸残基を表す。R<sup>12</sup>は夫々前記のR<sup>1</sup>と同義であって、同一又は異なっていてよい。g、hは夫々1～5の整数を示す。但し、6 ≥ g + h ≥ 2である。]

【請求項2】 結晶性合成樹脂が、ポリフェニレンスルフィドである請求項1に記載の結晶性合成樹脂組成物。

【請求項3】 アミド系化合物が、脂環族基及び/又は芳香族基を同時に2個以上有する1種若しくは2種以上のアミド系化合物である請求項1又は請求項2に記載の結晶性合成樹脂組成物。

【請求項4】 アミド系化合物が、一般式(1)で表されるポリカルボン酸系アミド化合物である請求項3に記載の結晶性合成樹脂組成物。

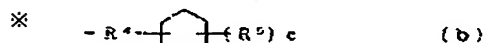
【請求項5】 アミド系化合物が、テレフタル酸ジシクロヘキシルアミド、1,4-シクロヘキサジカルボン酸ジアニリド、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド、4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド、トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸テトラ(2-メチルシクロヘキシルアミド)よりなる群から選ばれる1種若しくは2種以上のアミド系化合物である請求項4に記載の結晶性合成樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

2

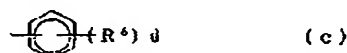
\*一般式(3)で示されるポリアミン系アミド化合物よりなる群から選ばれる1種若しくは2種以上のアミド系化合物0.001～10重量部を配合してなることを特徴とする結晶性合成樹脂組成物。

(1)



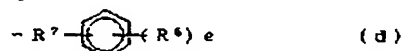
【式中、R<sup>4</sup>は炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基を表す。R<sup>5</sup>は前記のR<sup>1</sup>と同義である。cは0～5の整数を表す。]

【化3】



【式中、R<sup>5</sup>は前記のR<sup>1</sup>と同義である。dは1～5の整数を表す。]

【化4】



【式中、R<sup>7</sup>は前記のR<sup>4</sup>と、R<sup>6</sup>は前記のR<sup>5</sup>と夫々同義である。eは0～5の整数を表す。]

※

(2)

★し、キシリレンジアミン残基を除く。)を表す。R<sup>10</sup>は前記のR<sup>1</sup>と同義である。fは2～6の整数を示す。]

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、結晶性に優れた結晶性合成樹脂組成物に関する。更に詳しくは、特定の構造を有するアミド系化合物を配合することにより、結晶化速度を高め、最終成形品の機械的性質や熱的性質の改善された結晶性合成樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】合成樹脂は、軽量で、且つ成形加工性に優れていることから、近年、多くの産業分野で従来の材料に替わり、不可欠の素材となっている。特に、エンジニアリングプラスチックと総称される合成樹脂は、金属に匹敵する強度や耐熱性を有し、自動車部品、電子・電気機器部品及び各種工業用品等の素材として益々需要が増大しつつある。中でも、結晶性の合成樹脂は、成形加工が容易で、且つ高い強度や耐熱性を有する素材として注目されている。

【0003】しかし、上述の範囲に入る結晶性合成樹脂の多くは、その構造故に結晶化速度が遅く、その特性を十分に発揮できていないのが現状である。

【0004】結晶性合成樹脂の結晶化速度を改良する方法としては、これまでもタルク、クレイ、マイカ、カオリン等の無機物を核剤として添加する方法、バラヒドロキシア息香酸、ポリエチレングリコールの誘導体等の有機物を結晶化促進剤として添加する方法等が知られている。

50

(3)

特開平8-157640

3

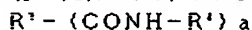
【0005】しかしながら、これらの化合物は、樹脂本来の物性の低下を引き起こしたり、成形時において揮散したり、分解する等の問題があり、又、改良効果に関しても満足できるものではなかった。即ち、無機系の核剤では当該無機物が成形品中に残存し、ひび割れを生じ易く、有機系の化合物では、本発明の目的とするところのエンジニアリングプラスチックと称される合成樹脂の成形温度に耐え得るものがないのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の核剤の問題点を解消し、結晶性の向上した新規有用な結晶性合成樹脂組成物を提案することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる現



【式中、 $R^1$ は炭素数2～30の飽和若しくは不飽和の脂肪族ポリカルボン酸残基、飽和若しくは不飽和の脂肪族ポリカルボン酸残基又は芳香族ポリカルボン酸残基を表す。 $R^1$ は炭素数1～18のアルキル基若しくはアルケニル基、炭素数3～12のシクロアルキル基若しくはシクロアルケニル基、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、式(a)、式(b)、式(c)又は式(d)で示される基を表す。 $a$ は2～6の整数を示す。】

【0010】

(化5)



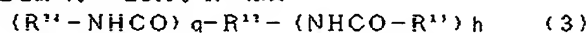
【式中、 $R^2$ は炭素数1～18のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、フェニル基又はハロゲン原子を表す。 $b$ は1～5の整数を表す。】

【0011】

(化6)



【式中、 $R^3$ は炭素数3～25の飽和若しくは不飽和の脂肪族ポリアミン残基又は芳香族ポリアミン残基(但し、キシリレンジアミン残基を除く。)を表す。 $R^3$ は★



【式中、 $R^{11}$ は炭素数1～25の飽和若しくは不飽和の脂肪族アミノ酸残基、飽和若しくは不飽和の脂肪族アミノ酸残基又は芳香族アミノ酸残基を表す。 $R^{11}$ は夫々前記の $R^1$ と同義であって、同一又は異なっているもよい。 $g$ 、 $h$ は夫々1～5の整数を示す。但し、 $6 \leq g + h \leq 2$ である。】

【0016】一般式(1)で示されるポリカルボン酸系アミド化合物は、一般式(1a)で表される脂肪族、脂肪族若しくは芳香族のポリカルボン酸又はそれらの無水物と一般式(1b)で表される1種若しくは2種以上の脂肪族、脂肪族又は芳香族のモノアミンとをアミド化反応に供することにより容易に調製することができる。

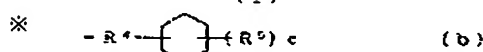
4

\* 状に鑑み、上記問題点を解決すべく鋭意検討を行った結果、結晶性合成樹脂に対し、所定量の特定の構造を有するアミド系化合物を配合することにより所期の効果が得られることを見だし、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明に係る結晶性合成樹脂組成物は、結晶性合成樹脂100重量部に対し、一般式(1)で表されるポリカルボン酸系アミド化合物、一般式(2)で表されるポリアミン系アミド化合物及び一般式(3)で示されるポリアミノ酸系アミド化合物よりなる群から選ばれた1種若しくは2種以上のアミド系化合物0.001～10重量部を配合してなることを特徴とする。

【0009】

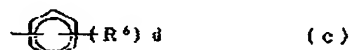
(1)



【式中、 $R^4$ は炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基を表す。 $R^5$ は前記の $R^1$ と同義である。 $c$ は0～5の整数を表す。】

【0012】

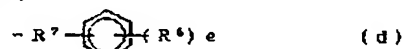
(化7)



【式中、 $R^6$ は前記の $R^1$ と同義である。 $d$ は1～5の整数を表す。】

【0013】

(化8)



【式中、 $R^7$ は前記の $R^4$ と、 $R^8$ は前記の $R^5$ と夫々同義である。 $e$ は0～5の整数を表す。】

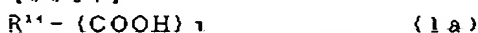
【0014】

(2)

★前記の $R^4$ と同義である。 $f$ は2～6の整数を示す。】

【0015】

【0017】



【式中、 $R^{11}$ は前記の $R^1$ と、 $i$ は前記の $a$ と夫々同義である。】

【0018】



【式中、 $R^{11}$ は前記の $R^1$ と同義である。】

【0019】このアミド化反応は、各種の慣用されている方法に従って行われ、典型的な方法として、次の方法が挙げられる。一般式(1)において、 $R^4$ と $R^5$ とが相互に異なる場合には、対応する2種類のモノアミンのほぼ等モル混合物を使用する。

50

(4)

特開平8-157640

5

【0020】(イ) 上記ポリカルボン酸と上記モノアミンとを不活性溶媒中、60～200℃程度で2～10時間程度反応させる。モノアミンは、一般にポリカルボン酸1当量に対して1～10当量程度使用する。

【0021】本製造法において、反応時間を短縮するためには、活性化剤を用いることがより好ましい。当該活性化剤としては、五酸化リン、ポリリン酸、五酸化リン-メタンスルホン酸、亜リン酸エステル(亜リン酸トリフェニル)-ピリジン、亜リン酸エステル-金属塩(塩化リチウム等)、トリフェニルホスフィン-ヘキサクロ

【0022】(ロ) 上記ポリカルボン酸のクロリドと上記モノアミンとを不活性溶媒中、0～100℃程度で1～5時間程度反応させる。モノアミンは、一般にポリカルボン酸クロリド1当量に対して1～5当量程度使用する。

【0023】(ハ) 上記ポリカルボン酸のエステル、特にポリアルキル(炭素数1～3)エステルと上記モノアミンとを不活性溶媒中、無触媒又は触媒存在下で0～250℃程度で3～50時間程度反応させる。モノアミンは、一般にポリカルボン酸ポリエステル1当量に対して1～20当量程度使用する。

【0024】当該触媒としては、通常のエステル-アミド交換反応に用いられる酸触媒や塩基触媒が挙げられるが、中でも塩基触媒が好ましい。具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム等のアルカリ金属水素化物、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウム-tert-ブチラート等の金属アルコラート、ナトリウムアミド、リチウムジプロピルアミド等のアルカリ金属アミド等が例示され、通常、上記ジカルボン酸に対して当量程度使用される。

【0025】上記(イ)、(ロ)及び(ハ)法に係る不活性溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロホルム、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等が例示される。

【0026】上記(イ)、(ロ)及び(ハ)法により得られる化合物は、慣用されている単離精製方法、例えば、クロマトグラフィー、再沈澱法、再結晶法、分別結晶法等に従って精製される。

【0027】脂肪族ポリカルボン酸としては、シクロヘキサン二酸、マロン酸、ジフェニルマロン酸、コハク酸、フェニルコハク酸、ジフェニルコハク酸、グルタル酸、3,3-ジメチルグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,12-ドデカン二酸、1,14-テトラデカン二酸、1,18-オク

5

タデカン二酸、クエン酸、メタントリカルボン酸、トリカルバリル酸、プロペントリカルボン酸、ペンタントリカルボン酸、エタントトラカルボン酸、プロパンテトラカルボン酸、ペンタントトラカルボン酸、ブタントトラカルボン酸(特に1,2,3,4-ブタントトラカルボン酸、以下「BTC」と略記する)、ドデカントトラカルボン酸、ペンタンペンタカルボン酸、テトラデカンヘキサカルボン酸、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、エチレングリコールビス(β-アミノエチルエーテル)N,N,N',N'-四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン-N,N',N'-三酢酸、1,3-ジアミノプロパン-2-オール-N,N,N',N'-四酢酸、1,2-ジアミノプロパン-N,N,N',N'-四酢酸、トリエチレントラミン六酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、1,6-ヘキサレンジアミン四酢酸、N-(2-カルボキシエチル)イミノ二酢酸等が例示される。

【0028】脂環族ポリカルボン酸としては、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジ酢酸、シクロヘキサントリカルボン酸、シクロブタントトラカルボン酸、シクロペンタントトラカルボン酸、シクロヘキサントトラカルボン酸、テトラヒドロフランテトラカルボン酸、5-(コハク酸)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、ビスシクロ[2.2.2]オクター-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸、シクロヘキサンヘキサカルボン酸、5,6,9,10-テトラカルボキシトリシクロ[6.2.2.0<sup>1,4</sup>]ドデカ-2,11-ジエン及びその低級アルキル置換体(例えば3位、8位、11位又は12位のメチル置換体)、1,2-シクロヘキサレンジアミン四酢酸、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸、6-メチル-4-シクロヘキセン-1,2,3-トリカルボン酸、3,5,6-トリカルボキシノルボネン-2-酢酸、チオビス(ノルボネン-2,3-ジカルボン酸)、ビスシクロ[4.2.0]オクタン-3,4,7,8-テトラカルボン酸、1,1'-ビスシクロプロパン-2,2',3,3'-テトラカルボン酸、1,2-ビス(2,3-ジメチル-2,3-ジカルボキシシクロプロピル)エタン、ピラジン-2,3,5,6-テトラカルボン酸、トリシクロ[4.2.2.0<sup>1,4</sup>]デカン-9-エン-3,4,7,8-テトラカルボン酸、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸(以下「TDA」と略記する。)及びその低級アルキル置換体(例えば、1位、5位、6位又は7位のメチル置換体)、2,3,4,5,6,7,12,13-オクタヒドロフェナントレン-3,4,5,6-テトラカルボン酸等が例示される。

【0029】芳香族ポリカルボン酸としては、p-フェニレン二酢酸、p-フェニレンジエタン酸、フタル酸、

(5)

特開平8-157640

7

4-tert-ブチルフタル酸、イソフタル酸、5-tert-ブチルイソフタル酸、テレフタル酸、1,8-ナフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニ酸、3,3'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビナフチルジカルボン酸、ビス(3-カルボキシフェニル)メタン、ビス(4-カルボキシフェニル)メタン、2,2-ビス(3-カルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、3,3'-スルホニルジ安息香酸、4,4'-スルホニルジ安息香酸、3,3'-オキシジ安息香酸、4,4'-オキシジ安息香酸、3,3'-カルボニルジ安息香酸、4,4'-カルボニルジ安息香酸、3,3'-チオジ安息香酸、4,4'-チオジ安息香酸、4,4'-(p-フェニレンジオキシ)ジ安息香酸、4,4'-イソフタロイルジ安息香酸、4,4'-テレフタロイルジ安息香酸、ジチオサリチル酸、ベンゼントリカルボン酸、ベンゼンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸、ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸(特に3,3',4,4'-ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸、以下「DSDA」と略記する。)、ジフェニルメタンテトラカルボン酸、ペリレンテトラカルボン酸、ナフタレンテトラカルボン酸、4,4'-ジナフタル酸、ベンジジン-3,3'-ジカルボキシル-N, N'-四酢酸、ジフェニルプロパンテトラカルボン酸、アントラセンテトラカルボン酸、フタロシアニントラカルボン酸、エチレングリコールトリメリット酸ジエステル、ベンゼンヘキサカルボン酸、グリセリントリメリット酸トリエステル等が例示される。

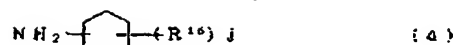
【0030】脂肪族モノアミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、第2ブチルアミン、第3ブチルアミン、n-アミルアミン、第3アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプタシルアミン、n-オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、第3オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ペンタデシルアミン、オクタデシルアミン、オクタデセニルアミン、アリルアミン等が例示される。

【0031】脂環族モノアミンとしては、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、シクロブチルアミン、シクロオクチルアミン、シクロドデシルアミン等の他、一般式(4)又は一般式(5)で表される化合物が挙げられる。

【0032】

【化9】

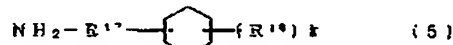
8



【式中、R<sup>10</sup>は炭素数1~18のアルキル基若しくはアルケニル基若しくはアルコキシル基、炭素数3~12のシクロアルキル基、フェニル基又はハロゲン原子を表す。jは1~5の整数を示す。】

【0033】

【化10】



【式中、R<sup>11</sup>は炭素数1~4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表す。R<sup>11</sup>は前記のR<sup>10</sup>と同義である。kは0~5の整数を示す。】

【0034】一般式(4)で表される脂環族モノアミンとしては、メチルシクロヘキシルアミン、エチルシクロヘキシルアミン、プロピルシクロヘキシルアミン、イソプロピルシクロヘキシルアミン、tert-ブチルシクロヘキシルアミン、n-ブチルシクロヘキシルアミン、イソブチルシクロヘキシルアミン、sec-ブチルシクロヘキシルアミン、n-アミルシクロヘキシルアミン、イソアミルシクロヘキシルアミン、sec-アミルシクロヘキシルアミン、tert-アミルシクロヘキシルアミン、ヘキシルシクロヘキシルアミン、ヘプタシルシクロヘキシルアミン、オクチルシクロヘキシルアミン、ノニルシクロヘキシルアミン、デシルシクロヘキシルアミン、ウンデシルシクロヘキシルアミン、ドデシルシクロヘキシルアミン、シクロヘキシルシクロヘキシルアミン、フェニルシクロヘキシルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミン、ジプロピルシクロヘキシルアミン、ジイソプロピルシクロヘキシルアミン、ジ-n-ブチルシクロヘキシルアミン、ジ-sec-ブチルシクロヘキシルアミン、ジ-tert-ブチルシクロヘキシルアミン、ジ-n-アミルシクロヘキシルアミン、ジ-tert-アミルシクロヘキシルアミン、ジヘキシルシクロヘキシルアミン、トリメチルシクロヘキシルアミン、トリエチルシクロヘキシルアミン、トリプロピルシクロヘキシルアミン、トリイソプロピルシクロヘキシルアミン、トリ-n-ブチルシクロヘキシルアミン、トリ-sec-ブチルシクロヘキシルアミン、トリ-tert-ブチルシクロヘキシルアミン、メトキシシクロヘキシルアミン、エトキシシクロヘキシルアミン、ジメトキシシクロヘキシルアミン、ジエトキシシクロヘキシルアミン、ジ-n-ブトキシシクロヘキシルアミン、ジ-sec-ブトキシシクロヘキシルアミン、ジ-tert-ブトキシシクロヘキシルアミン、トリメトキシシクロヘキシルアミン、トリ-n-ブトキシシクロヘキシルアミン、クロロシクロヘキシルアミン、ジクロロシクロヘキシルアミン、メチルクロロシクロヘキシルアミン、トリクロロシクロヘキシルアミン、ブromoシクロヘキシルアミン、ジブromoシクロヘキシルアミン、トリブromoシクロヘキシルアミ

9

ン等が例示される。

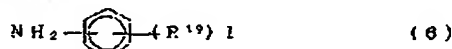
【0035】一般式(5)で表される脂環族モノアミンとしては、シクロヘキシルメチルアミン、メチルシクロヘキシルメチルアミン、ジメチルシクロヘキシルメチルアミン、トリメチルシクロヘキシルメチルアミン、メトキシシクロヘキシルメチルアミン、エトキシシクロヘキシルメチルアミン、ジメトキシシクロヘキシルメチルアミン、クロロシクロヘキシルメチルアミン、ジクロロシクロヘキシルメチルアミン、 $\alpha$ -シクロヘキシルエチルアミン、 $\beta$ -シクロヘキシルエチルアミン、メトキシシクロヘキシルエチルアミン、ジメトキシシクロヘキシルエチルアミン、クロロシクロヘキシルエチルアミン、ジクロロシクロヘキシルエチルアミン、 $\alpha$ -シクロヘキシルプロピルアミン、 $\beta$ -シクロヘキシルプロピルアミン、 $\gamma$ -シクロヘキシルプロピルアミン、メチルシクロヘキシルプロピルアミン等が例示される。

【0036】芳香族モノアミンとしては、アニリン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、1-アミノアントラセン、2-アミノアントラセンの他に、一般式(6)又は一般式(7)で表される化合物が挙げられ

る。

【0037】

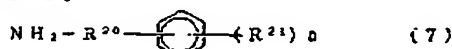
【化11】



【式中、 $\text{R}^{19}$ は前記の $\text{R}^{10}$ と同義である。1は1～5の整数を示す。】

【0038】

【化12】



【式中、 $\text{R}^{20}$ は前記の $\text{R}^{11}$ と、 $\text{R}^{21}$ は $\text{R}^{10}$ と夫々同義である。 $m$ は0～5の整数を示す。】

【0039】一般式(6)で表される芳香族モノアミンとしては、トルイジン、エチルアニリン、プロピルアニリン、クミジン、tert-ブチルアニリン、n-ブチルアニリン、イソブチルアニリン、sec-ブチルアニリン、n-アミルアニリン、イソアミルアニリン、sec-アミルアニリン、tert-アミルアニリン、ヘキシルアニリン、ヘプチルアニリン、オクチルアニリン、ノニルアニリン、デシルアニリン、ウンデシルアニリン、ドデシルアニリン、シクロヘキシルアニリン、アミノジフェニル、アミノステレン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、ジプロピルアニリン、ジイソプロピルアニリン、ジ-n-ブチルアニリン、ジ-sec-ブチルアニリン、ジ-tert-ブチルアニリン、トリメチルアニリン、トリエチルアニリン、トリプロピルアニリン、トリ-tert-ブチルアニリン、アニシジン、エトキシアニリン、ジメトキシアニリン、ジエトキシアニリン、トリメトキシアニリン、トリ-n-ブトキシアニリン、クロロアニリ

(6)

特開平8-157640

10

ン、ジクロロアニリン、トリクロロアニリン、ブロモアニリン、ジブロモアニリン、トリブロモアニリン等が例示される。

【0040】一般式(7)で表される芳香族モノアミンとしては、ベンジルアミン、メチルベンジルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリメチルベンジルアミン、メトキシベンジルアミン、エトキシベンジルアミン、ジメトキシベンジルアミン、クロロベンジルアミン、ジクロロベンジルアミン、 $\alpha$ -フェニルエチルアミン、 $\beta$ -フェニルエチルアミン、メトキシフェニルエチルアミン、ジメトキシフェニルエチルアミン、クロロフェニルエチルアミン、ジクロロフェニルエチルアミン、 $\alpha$ -フェニルプロピルアミン、 $\beta$ -フェニルプロピルアミン、 $\gamma$ -フェニルプロピルアミン、メチルフェニルプロピルアミン等が例示される。

【0041】一般式(2)で示されるポリアミン系アミド化合物は、下記一般式(2a)で表される脂環族若しくは芳香族のポリアミンと一般式(2b)で表される1種若しくは2種以上の脂肪族、脂環族又は芳香族のモノカルボン酸とをアミド化することにより容易に調製することができ

る。

【0042】



【式中、 $\text{R}^{11}$ は前記の $\text{R}^9$ と、 $n$ は1と夫々同義である。】

【0043】



【式中、 $\text{R}^{11}$ は前記の $\text{R}^{10}$ と同義である。】

【0044】このアミド化反応は、各種の慣用されている方法に従って行われ、典型的な方法として、次の方法が挙げられる。

【0045】(ニ)上記ポリアミンと上記モノカルボン酸とを不活性溶媒中、60～200℃程度で2～10時間程度反応させる。モノカルボン酸は、一般にポリアミン1当量に対して1～10当量程度使用する。

【0046】本製造法において、反応時間を短縮するためには、前記(イ)の製法で例示した活性化剤を用いることが好ましい。当該活性化剤は、通常、上記ポリアミンとほぼ同じ当量程度使用される。

【0047】(ホ)上記ポリアミンと上記モノカルボン酸のクロリドとを不活性溶媒中、0～100℃程度で1～5時間程度反応させる。モノカルボン酸クロリドは、一般にポリアミン1当量に対して1～3当量程度使用する。

【0048】(ヘ)上記ポリアミンと上記モノカルボン酸のエステル(特にアルキル(炭素数1～3)エステル)とを不活性溶媒中、無触媒又は触媒存在下で0～250℃程度で3～50時間程度反応させる。モノカルボン酸エステルは、一般にポリアミン1当量に対して1～20当量程度使用する。当該触媒としては、前記(ハ)

10

20

30

40

50



(7)

特開平8-157640

11

の製法で例示した通常のエステル・アミド交換反応に用いられる酸触媒や塩基触媒が挙げられるが、中でも塩基触媒が好ましい。

【0049】尚、一般式(2)において、R<sup>9</sup>とR<sup>10</sup>とが相互に異なる場合は、対応する2種類のモノカルボン酸のほぼ当量混合物又は対応する2種類のモノカルボン酸クロリドのほぼ当量混合物又は対応する2種類のカルボン酸エステルのほぼ当量混合物)を使用する。

【0050】上記(ニ)、(ホ)及び(ヘ)法に係る不活性溶媒としては、上記一般式(1)の化合物の製法(イ)、(ロ)及び(ハ)に係る不活性溶媒と同じものが使用できる。

【0051】上記の方法により得られる化合物は、慣用されている単結晶製法、例えば、クロマトグラフィー、再沈殿、再結晶法、分別結晶法等に従って精製される。

【0052】脂環族ポリアミンとしては、1,2-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシル、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、イソフォロンジアミン、メンセンジアミン、メラミン、2,4,6-トリアミノピリジン、1,3,5-トリアミノシクロヘキサン、1,2,4-トリアミノシクロヘキサン、1,2,4,5-テトラアミノシクロヘキサン等が例示される。

【0053】芳香族ポリアミンとしては、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,3-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、3,4-ジアミノトルエン、4,6-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、4,5-ジメチル-o-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノメチレン、2,3-ジアミノピリジン、2,6-ジアミノピリジン、3,4-ジアミノピリジン、1,5-ジアミノナフタレン、1,8-ジアミノナフタレン、2,3-ジアミノナフタレン、2,7-ジアミノナフタレン、9,10-ジアミノフェナンスレン、3,3',5,5'-テトラメチルベンジジン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-メチレンジ-ortho-トルイジン、4,4'-メチレンジ-2,6-キシリジン、4,4'-メチレンジ-2,6-ジエチルアニリン、4,4'-ジアミノ-

12

1,2-ジフェニルエタン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルビフェニル、4,4'-ジアミノスチルベン、3,4'-ジアミノ-2,2'-ジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-チオジアニリン、2,2'-ジチオジアニリン、4,4'-ジチオジアニリン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、o-トリジンスルホン、2,7-ジアミノフルオレン、3,7-ジアミノ-2-メトキシフルオレン、ビス-p-アミノフェニルアニリン、1,3-ビス(4-アミノフェニルプロピル)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェニルプロピル)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン-1,2,4,5-テトラアミノベンゼン、1,3,5-トリアミノベンゼン、1,2,4-トリアミノベンゼン、パラロースアニリン、2,4,6-トリアミノフェノール、3,3'-ジアミノベンジジン、トリス(4-アミノフェニル)メタン等が例示される。但し、キシリレンジアミンは所定の効果を得ることができない。

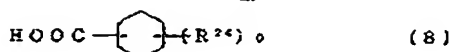
【0054】脂肪族モノカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、エナント酸、カプリル酸、ヘラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アクリル酸、クロトン酸、オレイン酸、エライジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレイン酸、ビバリン酸等が例示される。

【0055】脂環族モノカルボン酸としては、シクロプロパンカルボン酸、シクロブタンカルボン酸、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキセンカルボン酸、シクロヘプタンカルボン酸、メチルシクロペンタンカルボン酸、フェニルシクロペンタンカルボン酸、ブチルシクロヘキセンカルボン酸、メチルシクロヘプタンカルボン酸の他に、一般式(8)又は一般式(9)で表される化合物が挙げられる。

【0056】

【化13】

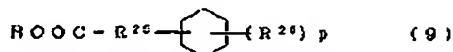
13



【式中、 $\text{R}^{24}$ は前記の $\text{R}^{10}$ と同義である。 $o$ は1～5の整数を示す。】

【0057】

【化14】



【式中、 $\text{R}^{25}$ は前記の $\text{R}^{11}$ と、 $\text{R}^{26}$ は $\text{R}^{24}$ と夫々同義である。 $p$ は0～5の整数を示す。】

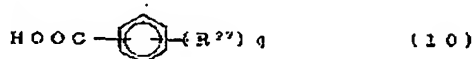
【0058】一般式(8)で表される脂環族モノカルボン酸としては、メチルシクロヘキサンカルボン酸、エチルシクロヘキサンカルボン酸、プロピルシクロヘキサンカルボン酸、ブチルシクロヘキサンカルボン酸、ペンチルシクロヘキサンカルボン酸、ヘキシルシクロヘキサンカルボン酸、フェニルシクロヘキサンカルボン酸、クロロシクロヘキサンカルボン酸、プロモシクロヘキサンカルボン酸、ジメチルシクロヘキサンカルボン酸、ジエチルシクロヘキサンカルボン酸、ジメトキシシクロヘキサンカルボン酸、ジエトキシシクロヘキサンカルボン酸、ジクロロシクロヘキサンカルボン酸、トリメチルシクロヘキサンカルボン酸、トリメトキシシクロヘキサンカルボン酸、トリエトキシシクロヘキサンカルボン酸等が例示される。

【0059】一般式(9)で表される脂環族モノカルボン酸としては、シクロヘキシル酢酸、メチルシクロヘキシル酢酸、メトキシシクロヘキシル酢酸、シクロヘキシルプロピオン酸、シクロヘキシル酪酸等が例示される。

【0070】芳香族モノカルボン酸としては、安息香酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸、9-カルボキシアントラセンの他に、一般式(10)又は一般式(11)で表される化合物が挙げられる。

【0071】

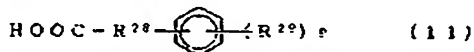
【化15】



【式中、 $\text{R}^{27}$ は前記の $\text{R}^{14}$ と同義である。 $q$ は1～5の整数を示す。】

【0072】

【化16】



【式中、 $\text{R}^{28}$ は前記の $\text{R}^{11}$ と、 $\text{R}^{29}$ は $\text{R}^{24}$ と夫々同義である。 $r$ は0～5の整数を示す。】

【0073】一般式(10)で表される芳香族モノカルボン酸としては、メチル安息香酸、エチル安息香酸、ブ

(8)

特開平8-157640

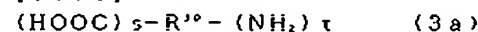
14

ロビル安息香酸、ブチル安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、ペンチル安息香酸、ヘキシル安息香酸、フェニル安息香酸、シクロヘキシル安息香酸、クロロ安息香酸、プロモ安息香酸、メトキシ安息香酸、エトキシ安息香酸、ジメチル安息香酸、ジ-tert-ブチル安息香酸、ジメトキシ安息香酸、ジエトキシ安息香酸、ジクロロ安息香酸、トリメチル安息香酸、トリメトキシ安息香酸、トリエトキシ安息香酸等が例示される。

【0074】一般式(11)で表される芳香族モノカルボン酸としては、フェニル酢酸、メチルフェニル酢酸、メトキシフェニル酢酸、フェニルプロピオン酸、フェニル酪酸等が例示される。

【0075】一般式(3)で示されるポリアミノ酸系アミド化合物は、下記一般式(3a)で表される脂環族、脂環族若しくは芳香族のポリアミノ酸と一般式(3b)で表される1種若しくは2種以上の脂肪族、脂環族又は芳香族のモノアミン及び一般式(3c)で表される1種若しくは2種以上の脂肪族、脂環族又は芳香族のモノカルボン酸のクロリドとをアミド化反応に供することにより容易に調製することができる。

【0076】



【式中、 $\text{R}^{30}$ は前記の $\text{R}^{11}$ と、 $s$ は $g$ と、 $t$ は $h$ と夫々同義である。但し、 $6 \leq s+t \leq 2$ である。】

【0077】



【式中、 $\text{R}^{31}$ は前記の $\text{R}^{14}$ と同義である。】

【0078】



【式中、 $\text{R}^{32}$ は前記の $\text{R}^{11}$ と同義である。】

【0079】当該アミド化反応は、例えば、上記式(3a)のポリアミノ酸と、そのアミノ基とほぼ同じ当量の上記モノカルボン酸クロリドとを不活性溶媒中、0～100℃程度で1～5時間程度反応させ、次いで、得られた反応生成物中のカルボキシル基に対して1～5倍当量の上記モノアミンを仕込み、好ましくは上記(イ)の方法で例示した活性化剤の存在下に60～200℃程度で2～10時間程度反応させることにより行われる。当該不活性溶媒としては、前記一般式(1)の化合物の製法(イ)で例示したいずれの溶媒も使用できる。

【0080】上記方法により得られる化合物は、慣用されている単離精製方法、例えば、クロマトグラフィー、再沈殿法、再結晶法、分別結晶法等に従って精製される。

【0081】脂肪族ポリアミノ酸としては、アミノ酢酸、 $\alpha$ -アミノプロピオン酸、 $\beta$ -アミノプロピオン酸、 $\alpha$ -アミノアクリル酸、 $\alpha$ -アミノ酪酸、 $\beta$ -アミノ酪酸、 $\gamma$ -アミノ酪酸、 $\alpha$ -アミノ- $\alpha$ -メチル酪酸、 $\gamma$ -アミノ- $\alpha$ -メチレン酪酸、 $\alpha$ -アミノイソ酪酸、 $\beta$ -アミノイソ酪酸、 $\alpha$ -アミノ-n-吉草酸、 $\delta$

50

15

α-アミノ-n-吉草酸、β-アミノクロトン酸、α-アミノ-β-メチル吉草酸、α-アミノイソ吉草酸、2-アミノ-4-ベンテノイック酸、α-アミノ-n-カブロン酸、6-アミノカブロン酸、α-アミノイソカブロン酸、7-アミノヘプタン酸、α-アミノ-n-カプリル酸、8-アミノカプリル酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、2-アミノアジピン酸、アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸、シスチン、グルタミン酸、グルタミン、オルニチン、クレアチン、S-(カルボキシメチル)シスチン、アミノマロン酸等が例示される。

【0082】脂環族ポリアミノ酸としては、1-アミノシクロヘキサジカルボン酸、2-アミノシクロヘキサジカルボン酸、3-アミノシクロヘキサジカルボン酸、4-アミノシクロヘキサジカルボン酸、p-アミノメチルシクロヘキサジカルボン酸、2-アミノ-2-ノルボルナンカルボン酸、3,5-ジアミノシクロヘキサジカルボン酸、1-アミノ-1,3-シクロヘキサジカルボン酸等が例示される。

【0083】芳香族ポリアミノ酸としては、α-アミノフェニル酢酸、α-アミノ-β-フェニルプロピオン酸、2-アミノ-2-フェニルプロピオン酸、3-アミノ-3-フェニルプロピオン酸、α-アミノ桂皮酸、2-アミノ-4-フェニル酢酸、4-アミノ-3-フェニル酢酸、アントラニル酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、2-アミノ-4-メチル安息香酸、2-アミノ-6-メチル安息香酸、3-アミノ-4-メチル安息香酸、2-アミノ-3-メチル安息香酸、2-アミノ-5-メチル安息香酸、4-アミノ-2-メチル安息香酸、4-アミノ-3-メチル安息香酸、2-アミノ-3-メトキシ安息香酸、3-アミノ-4-メトキシ安息香酸、4-アミノ-2-メトキシ安息香酸、4-アミノ-3-メトキシ安息香酸、2-アミノ-4,5-ジメトキシ安息香酸、o-アミノフェニル酢酸、m-アミノフェニル酢酸、p-アミノフェニル酢酸、4-(4-アミノフェニル)酢酸、4-アミノメチル安息香酸、4-アミノメチルフェニル酢酸、o-アミノ桂皮酸、m-アミノ桂皮酸、p-アミノ桂皮酸、p-アミノ鳥尿酸、2-アミノ-1-ナフトエ酸、3-アミノ-1-ナフトエ酸、4-アミノ-1-ナフトエ酸、5-アミノ-1-ナフトエ酸、6-アミノ-1-ナフトエ酸、7-アミノ-1-ナフトエ酸、8-アミノ-1-ナフトエ酸、1-アミノ-2-ナフトエ酸、3-アミノ-2-ナフトエ酸、4-アミノ-2-ナフトエ酸、5-アミノ-2-ナフトエ酸、6-アミノ-2-ナフトエ酸、7-アミノ-2-ナフトエ酸、8-アミノ-2-ナフトエ酸、3,5-ジアミノ安息香酸、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジカルボキシジフェニルメタン等が例示される。

【0084】一般式(3)で表されるアミド化合物の原料であるモノアミンは、一般式(1)で表されるアミド

(9)

特開平8-157640

16

化合物の原料であるモノアミンと同一である。又、同じく原料であるモノカルボン酸は、一般式(2)で表されるアミド化合物の原料であるモノカルボン酸と同一である。

【0085】本発明に係るアミド系化合物の中でも、テレフタル酸ジシクロヘキシルアミド、1,4-シクロヘキサジカルボン酸ジアニリド、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド、4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド、トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド、BTCテトラ(2-メチルシクロヘキシルアミド)等の化合物が特に推奨される。

【0086】本発明における結晶性合成樹脂とは、一般にエンジニアリングプラスチックと総称される結晶性の合成樹脂を意味し、具体的には、ポリオキシベンゾイル、ポリキシリレンアジバミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド等の芳香族基を含むポリエステルやポリアミド、ポリオキシメチレン等のポリアセタール、ポリアリーレンスルフィド(PAS)、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルニトリル、ポリメチルベンテン等が例示される。中でも、PASにおいてその効果が著しい。

【0087】本発明に用いるPASとは、主として(-Ph-S-)で示される繰り返し単位を70モル%以上、より好ましくは90モル%以上含む重合体であり、特にポリフェニレンスルフィド(PPS)が好ましく用いられる。

【0088】かかるPPSは、一般に公知の方法で製造されたものであれば特に制限を受けず、例えば、特公昭45-3368号公報に示される比較的低分子量の重合体、それを酸素雰囲気下で加熱したり、過酸化剤を用いて架橋して高分子量化した重合体と特開昭52-12240号公報の方法で得られる本質的に線状で比較的高分子量の重合体を用いることができる。

【0089】更に、共重合成分として30モル%以下、好ましくは10モル%以下であれば、他の繰り返し単位との共重合体を用いることができる。

【0090】上記の他の繰り返し単位としては、例えば、オルトフェニレンスルフィド、メタフェニレンスルフィド、ジフェニルスルフィドエーテル、ジフェニルスルフィドスルホン、ジフェニレンスルフィドケトン、ビフェニレンスルフィド、ナフタレンスルフィド、ジフェニレンスルフィドメタン、ジフェニレンスルフィドプロパン、3官能フェニレンスルフィド、置換フェニレンスルフィド(置換基としては、アルキル基、ニトロ基、フェニル基、カルボン酸基、アルコキシ基、アミノ基等が例示される。)等が挙げられる。

【0091】本発明に使用する結晶性樹脂組成物には、必要に応じて、補強剤や充填剤を配合することもできる。

50

(10)

特開平 8-157640

17

【0092】このような補強剤や充填剤としては、所定の効果が得られる限り特に制限がなく、具体的には、カーボンブラック、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、カオリン、焼成クレイ、タルク、ウォラストナイト、マイカ、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、窒化ホウ素、炭素繊維、ガラス繊維、アスベスト繊維、カーボン繊維、シリカ繊維、ジルコニア繊維、アラミド繊維、チタン酸カリウム繊維や金属繊維等が例示される。又、かかる補強剤等の添加量としては、結晶性樹脂100重量部に対し1〜300重量部が例示される。

【0093】これらの充填剤等を用いるに当たり、必要ならば表面処理剤、収束剤を用いることが望ましい。このような表面処理剤、収束剤としては、シラン系化合物、エボキシ系化合物、イソシアネート系化合物等が用いられる。

【0094】その他に、必要に応じて、酸化防止剤（ヒンダードアミン化合物、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物等）、結晶核剤、紫外線吸収剤、顔料、染料、帯電防止剤、安定剤（フェノール系化合物、硫黄化合物、リン化合物、窒素化合物等）、可塑剤、他の重合体、難燃剤、改質剤、滑剤（高級アルコール、高級脂肪酸、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、脂肪酸炭化水素、ワックス類）、離型剤等の添加剤を任意に含有することができる。

【0095】本発明に係る結晶性合成樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で他の熱可塑性樹脂、例えば本発明の範囲の他の結晶性樹脂及び／又はポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ナイロン6、ナイロン66等の汎用結晶性合成樹脂及び／又はポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアリーレン、ポリスチレン等の非結晶性合成樹脂等とブレンドして用いることもできる。

【0096】本発明に係るアミド系化合物の配合量は、結晶性合成樹脂100重量部に対し、0.001〜10重量部、より好ましくは0.01〜5重量部の範囲である。0.001重量部未満の場合には、所定の改質効果が得られにくく、10重量部を越えて配合した場合には配合量に見合うだけの改質効果が期待できず、実際的でないばかりか、不経済であって、いずれの場合も好ましくない。

【0097】かくして得られる結晶性合成樹脂組成物は、結晶化速度が速く、成形性に優れ、各種特性も損なわれない。

18

【0098】本発明に用いるアミド系化合物の配合方法は、特に限定されず、重合時に添加する方法、押し出し機により熔融混練する方法、射出成形時に添加する方法、ドライブレンドする方法及びこれらの方法を組み合わせた方法が利用できる。通常、押し出し機による熔融混練が好ましい。

【0099】本発明の結晶性合成樹脂組成物は、押し出し成形、射出成形、中空成形、真空成形等の通常の成形方法に適用することができ、各種ミラースター、ドアハンドル、エンジン回りの部品（カバー、バルブ、ダクト、コネクタ等）、キャブレタ部品、電子制御部品等の自動車部品、コネクタ類、ケース類、ソケット、シャーシ等の電気電子部品、ギア、軸受、ポンプ、バルブ、継ぎ手等の一般機械部品、時計部品、光学部品等の精密機械部品、ボルト・ナット、フック、ドアヒンジ等の土木・建築部材、注射器等の医療材料、電子レンジ用食器等の食品包装材、圧力鍋、やかん部品等の家庭用品、ハサミ、パンチ、チェア部品等の事務用品、スキー用ゴーグル、フィッシングリール等のスポーツ用品、シート、フィルム等の分野で広く利用できる。

【0100】

【実施例】以下、実施例及び比較例を掲げ、本発明を詳しく説明する。

【0101】実施例1〜11

ポリフェニレンスルフィド100重量部に対して第1表に記載のアミド系化合物0、2重量部を配合し、ヘンシェルミキサーで混合後、320℃に設定した25mmφの一軸押出機で熔融混練してペレット化し、当該ペレットの結晶化温度（Tc）を以下の方法により測定した。得られた結果を第1表に示す。

【0102】結晶化温度の測定方法

試料5〜10mgを示差走査熱計（商品名「DSC 7」、PERKIN-ELMER社製、以下「DSC」と略記する。）の試料ホルダーにセットし、320℃で5分間熔融後、20℃/分で冷却降溫し、降溫結晶化発熱ピークを得、当該ピークの発生温度を求めた。

【0103】比較例1

アミド系化合物を添加しない以外は実施例1と同様にして結晶化温度を測定した。得られた結果を第1表に示す。

【0104】比較例2

アミド系化合物の代わりにタルクを配合した以外は実施例1と同様にして結晶化温度を測定した。得られた結果を第1表に示す。

【0105】

【表1】

(11)

特開平 8-157640

19

20

第 1 表

	アミド系化合物	T <sub>c</sub> (°C)
実施例 1	テレフタル酸ジシクロヘキシルアミド	230
実施例 2	2,6-ナフタレンジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド	237
実施例 3	4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド	234
実施例 4	トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド	235
実施例 5	1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸トリアニリド	231
実施例 6	BTCテトラシクロヘキシルアミド	232
実施例 7	BTCテトラ (2-メチルシクロヘキシルアミド)	234
実施例 8	TDAテトラ (2-メチルシクロヘキシルアミド)	233
実施例 9	N,N'-ジベンゾイル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン	222
実施例 10	N,N'-ジシクロヘキサノカルボニル-4,4'-ジアミノナフタレン	224
実施例 11	N-シクロヘキシル-p-アミノ安息香酸シクロヘキシルアミド	218
比較例 1	-	191
比較例 2	タルク	193

【0106】実施例12～17

ポリキシリレンアジバミド100重量部に対して第2表に記載のアミド系化合物0.2重量部を配合し、270℃に設定したブラベンダープラストミルで5分間熔融混練し、当該樹脂の結晶化速度(T<sub>max</sub>)を以下の方法により測定した。得られた結果を第2表に示す。

【0107】結晶化速度の測定方法

\* 試料5～10mgをDSCの試料ホルダーにセットし、260℃で3分間熔融した後、150℃/分で160℃まで冷却し、等温結晶化を行った。結晶化速度は、結晶化温度に達してから結晶化の発熱曲線のピークに至るまでの時間(T<sub>max</sub>)で評価した。

【0108】

\* 【表2】

第 2 表

	アミド系化合物	T <sub>max</sub> (秒)
実施例12	テレフタル酸ジシクロヘキシルアミド	29
実施例13	2,6-ナフタレンジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド	25
実施例14	トリメシン酸トリ (2-メチルシクロヘキシルアミド)	30
実施例15	N,N'-ジベンゾイル-4,4'-ジアミノシクロヘキサン	36
実施例16	N,N'-ジベンゾイル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン	26
実施例17	N,N'-ジシクロヘキサノカルボニル-4,4'-ジアミノジフェニルスルホン	41
比較例 3	-	55

【0109】比較例3

アミド系化合物を添加しない以外は実施例12と同様にして結晶化速度を測定した。得られた結果を第2表に示す。

【0110】実施例18～21

オキシメチレンホモポリマー100重量部に対して第3表に記載のアミド系化合物0.2重量部を配合し、ヘンシェルミキサーで混合後、200℃に設定した25mmφの一軸押出機で熔融混練してペレット化し、当該ペレットの結晶化速度(T<sub>max</sub>)を以下の方法により測定した。得られた結果を第3表に示す。

【0111】結晶化速度の測定方法

試料5～10mgをDSCの試料ホルダーにセットし、200℃で2分間熔融した後、150℃/分で150℃まで冷却し、等温結晶化を行った。結晶化速度は、結晶化温度に達してから結晶化の発熱曲線のピークに至るまでの時間(T<sub>max</sub>)で評価した。

【0112】比較例4

アミド系化合物を添加しない以外は実施例18と同様にして結晶化速度を測定した。得られた結果を第3表に示す。

【0113】

【表3】

(12)

特開平8-157640

21

22

第3表

	アミド系化合物	T <sub>max</sub> (秒)
実施例18	アジピン酸ビス(2-ナフテルアミド)	78
実施例19	2,6-ナフタレンジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド	83
実施例20	BTCテトラ(2-メチルシクロヘキシルアミド)	71
実施例21	TDAテトラ(2-メチルアニリド)	80
比較例4	-	95

## 【0114】実施例22～25

ポリエーテルエーテルケトン100重量部に対して第4表に記載のアミド系化合物0.2重量部を配合し、380℃に設定したブラベンダープラストミルで5分間熔融混練し、当該樹脂組成物の結晶化速度(T<sub>max</sub>)を以下の方法により測定した。得られた結果を第4表に示す。

## 【0115】結晶化速度の測定方法

試料5～10mgをDSCの試料ホルダーにセットし、400℃で2分間熔融した後、180℃/分で280℃ま\*

で冷却し、等温結晶化を行った。結晶化速度は、結晶化温度に達してから結晶化の発熱曲線のピークに至るまでの時間(T<sub>max</sub>)で評価した。

## 【0116】比較例5

アミド系化合物を添加しない以外は実施例22と同様にして結晶化速度を測定した。得られた結果を第4表に示す。

## 【0117】

【表4】

第4表

	アミド系化合物	T <sub>max</sub> (秒)
実施例22	1,4-シクロヘキサジカルボン酸ビス(2,6-ジエチルアニリド)	124
実施例23	2,6-ナフタレンジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド	103
実施例24	4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド	117
実施例25	トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド	108
比較例5	-	140

## 【0118】実施例26～31

下記方法により合成したポリイミド粉末100重量部に対して第5表に記載のアミド系化合物0.5重量部を配合し、390℃に設定したブラベンダープラストミルで7分間熔融混練し、当該樹脂組成物の結晶化速度(T<sub>max</sub>)を以下の方法により測定した。得られた結果を第5表に示す。

## 【0119】結晶化速度の測定方法

試料5～10mgをDSCの試料ホルダーにセットし、400℃で5分間熔融した後、180℃/分で300℃まで冷却し、等温結晶化を行った。結晶化速度は、結晶化温度に達してから結晶化の発熱曲線のピークに至るまでの時間(T<sub>max</sub>)で評価した。

## 【0120】ポリイミド樹脂の合成

攪拌機、還流冷却器及び窒素ガス導入管を備えた反応容器中で、4,4'-ビス(3-アミノフェニル)ビフェニル36.80g(0.1モル)をN,N-ジメチルアセトアミド234.4gに溶解し、25℃に保ち攪拌しながら無水ピロメリット酸20.93g(0.096モル)を数回に分割して加え、同温度で10時間攪拌してポリイミド酸溶液を得た。このポリイミド酸溶液に無

水フタル酸2.37g(0.016モル)を加え、同温度で更に2時間攪拌後、無水酢酸61.2g(0.6モル)及びピリジン15.8g(0.2モル)を加えた。約1時間攪拌後、黄色のポリイミド粉末が析出しはじめた。更に、5時間攪拌後、ポリイミド粉末を濾別し、メタノールによる分散洗浄を数回繰り返し、200℃、5時間で通風乾燥を行い、52.1gのポリイミド粉末を得た。

【0121】このようにして得られたポリイミド粉末のガラス転移温度は252℃、融点は379℃(DSCにより測定)であった。又、対数粘度は0.5dl/gであった。尚、対数粘度は、パラクロフェノール：フェノール=90：10(重量比)の混合溶剤を使用し、濃度0.5g/100mlで、35℃において測定した。

## 【0122】比較例6

アミド系化合物を添加しない以外は実施例26と同様にして結晶化速度を測定した。得られた結果を第5表に示す。

## 【0123】

【表5】

(13)

特開平 8-157640

23

24

第 5 表

	アミド系化合物	T <sub>max</sub> (秒)
実施例 26	1,4-シクロヘキサジカルボン酸ジアニリド	33
実施例 27	テレフタル酸ジシクロヘキシルアミド	30
実施例 28	2,6-ナフタレンジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド	28
実施例 29	トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド	42
実施例 30	BTCチトラ (2-メチルシクロヘキシルアミド)	28
実施例 31	DSDAテトラシクロヘキシルアミド	39
比較例 6	-	>300

【0124】

\* ことにより、結晶化速度が速く、成形性に優れた結晶性

【発明の効果】本発明に係るアミド系化合物を配合する\* 合成樹脂組成物を得ることができる。

フロンページの続き

(72)発明者 北川 宏

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新  
日本理化学株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**